

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-277111
(P2003-277111A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト*(参考) |
|--------------------------|--------|-------------|-------------|
| C 0 4 B | 22/06 | C 0 4 B | 22/06 |
| | 22/08 | | 22/08 |
| | 22/14 | | 22/14 |
| | 28/02 | | 28/02 |
| // C 0 4 B | 103:14 | 103:14 | |
| | | 審査請求 有 | 請求項の数 3 |
| | | O L (全 7 頁) | |

(21)出願番号 特願2002-80440(P2002-80440)

(22)出願日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 渡邊 芳春

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72)発明者 仲谷 英男

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

Fターム(参考) 4G012 PB03 PB07 PB10 PB16 PC04

(54)【発明の名称】 硬化促進剤及びセメント組成物

(57)【要約】

【課題】 セメントの種類や銘柄に関係なく安定した硬化促進作用を発揮するセメントの硬化促進剤及びセメント組成物を提供すること。

【解決手段】 消石灰と、チオ硫酸塩、ギ酸塩、硝酸塩及び亜硝酸塩の中から選ばれた少なくとも一種以上を含有してなる硬化促進剤であり、消石灰と、チオ硫酸塩、ギ酸塩、硝酸塩及び亜硝酸塩の中から選ばれた少なくとも一種以上の配合割合を質量比で97/3~5/95とする該硬化促進剤である。さらに、セメント100質量部に対して前記硬化促進剤を0.2~10質量部となるように配合することを特徴とするセメント組成物を構成とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 消石灰と、チオ硫酸塩、ギ酸塩、硝酸塩及び亜硝酸塩の中から選ばれた少なくとも一種以上を含有してなる硬化促進剤。

【請求項2】 消石灰と、チオ硫酸塩、ギ酸塩、硝酸塩及び亜硝酸塩の中から選ばれた少なくとも一種以上の配合割合を質量比で97/3～5/95とすることを特徴とする請求項1の硬化促進剤。

【請求項3】 セメント100質量部に対して請求項1又は2の硬化促進剤を0.2～10質量部となるように配合することを特徴とするセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメントの硬化促進剤に関し、詳しくは、セメントペースト、モルタル又はコンクリートの凝結硬化を促進して早期強度を発現させるセメント用の硬化促進剤及びセメント組成物であり、土木建築構造物の施工の合理化、早期開放(道路舗装など)及びコンクリート二次製品の早期脱型として使用される。

【0002】

【従来の技術】従来、土木建築構造物のコンクリートの設計強度は、材齢28日又は91日で発現するが、型枠を外して次のコンクリートを打設することが可能な強度となるまでに数日から1週間程度を要している。また、道路などでは仮開放強度3.5N/mm²(曲げ強度)を発現させるのに1週間程度掛かっている。型枠を外して次のコンクリートを打設することが可能な強度又は仮開放強度をより早く発現させることができれば、より経済的で合理的な施工が可能となる。コンクリート二次製品においても、蒸気養生の時間がより短くて脱型可能な強度が発現できれば製品の製造サイクルを高めることが出来るので経済的で合理的な生産計画が可能となる。さらに、コンクリート強度の発現性状は温度に影響されるので冬季は特に早期に強度を発現するセメント及びセメントの硬化促進剤が必要となる。このような目的のために、早強セメントよりも強度発現の速い超早強セメントが昭和40年代半ばにOne Day Cementとして開発され、JIS規格化されたが、現在では一社を除いて製造されていないのが実状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】セメントの硬化促進剤としては、多数の無機化合物や有機化合物が知られている。無機化合物としては、古典的な塩化カルシウムなどの塩化物、硝酸塩や亜硝酸塩、溶解度の高い硫酸塩や亜硫酸塩及び明礬類や明礬石などのアルミニウム化合物、チオ硫酸塩やチオシアン酸塩、さらにクロム酸塩などが有り、加えて硬化促進剤よりも強力な急結剤としては、アルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩、ケイ酸塩及びアルミン酸塩などが知られている。有機化合物としては、ギ酸

塩や酢酸塩、アミノ酸化合物が知られ、急結剤としてはトリエタノールアミンが知られている。しかしながら、これらの硬化促進剤は、普通ポルトランドセメントに対してはそれなりの効果を発揮するが、普通ポルトランドセメントよりも水和反応速度が速い早強ポルトランドセメントに対してはその銘柄によって効果がある場合と、全くない場合もあり、さらに早期強度が低下する場合があるなどの課題を有している。さらに、複数の硬化促進剤を組み合わせてもいずれかの硬化促進剤の効果に偏り相乗効果が見いだせないという課題も有する。一方、消石灰を蒸気養生するコンクリート製品の早期脱型に利用する方法は、既に提案(特公昭57-1186号公報)されているが、この方法は、セメントに不溶性無水石膏と消石灰及び/又は軟焼の生石灰を添加したコンクリートを成型し、練上り温度よりも35～55℃高い温度で蒸気養生して短時間に脱型強度を得るというものであり、消石灰と硬化促進剤の中でも特定の硬化促進剤との併用で相乗的な硬化促進作用を達成出来るとする記載はない。本発明者は、セメントの種類や銘柄に関係なく安定した硬化促進作用を発揮するセメントの硬化促進剤を提供する目的として鋭意研究した結果、多数ある硬化促進剤の中の特定成分を組み合わせることによって達成できることを知見し、本発明を完成させるに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、消石灰と、チオ硫酸塩、ギ酸塩、硝酸塩及び亜硝酸塩の中から選ばれた少なくとも一種以上を含有してなる硬化促進剤であり、消石灰と、チオ硫酸塩、ギ酸塩、硝酸塩及び亜硝酸塩の中から選ばれた少なくとも一種以上の配合割合を質量比で97/3～5/95とする該硬化促進剤である。さらに、セメント100質量部に対して前記硬化促進剤を0.2～10質量部となるように配合することを特徴とするセメント組成物である。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【0006】本発明の消石灰とは、特に限定されるものではないが、生石灰(主成分は酸化カルシウムCaO)を消化させたもの(主成分は水酸化カルシウムCa(OH)₂)でよく、多少の不純物を含有していても使用可能である。また、焼成ドロマイトや遊離石灰(f-CaO)を含む市販の膨張材を消化させたものを使用してもよい。本発明の消石灰の粉末度は、セメントと同等のブレーン比表面積(JIS R5201)3000cm²/g以上でよいが、細かい方がより硬化促進作用を示すので5000cm²/g以上が好ましく、6000cm²/g以上がより好ましい。

【0007】本発明の消石灰と併用する硬化促進剤としては、チオ硫酸塩、ギ酸塩、硝酸塩及び亜硝酸塩であり、これらのナトリウムやカリウムのアルカリ金属塩、及びカルシウム、マグネシウムのアルカリ土類金属塩で

ある。これらは特に限定されるものではなく、一般に工業用として市販されているものが使用できる。なお、消石灰と併用して相乗的に安定した硬化促進作用を示すのは前記4種類の凝結促進剤であり、消石灰と併用しないでチオ硫酸塩、ギ酸塩、硝酸塩及び亜硝酸塩（以下、チオ硫酸塩等という）だけの組み合わせでは相乗効果は得られない。また、本発明の消石灰とチオ硫酸塩等の組み合わせにおいて、チオ硫酸塩等の種類によっても相乗効果の程度は異なり、アルカリ金属塩か、アルカリ土類金属塩かによっても差が示される。アルカリ金属塩は、アルカリ土類金属塩よりも早期強度は高くなるが長期強度の伸びは抑えられる傾向を示し、アルカリ土類金属塩は早期強度は低めとなるが、長期強度の伸びは阻害しない傾向を示す。以上より、本発明においては、初期強度を重視するか、長期強度を重視するかで好ましい組み合わせを選択することができる。

【0008】本発明の硬化促進剤において、消石灰と、チオ硫酸塩等（無水塩として）の配合割合は、質量比で97/3～5/95が好ましく、セメント100質量部に対して0.2～10質量部配合されることが好ましい。この配合割合よりも消石灰が多くチオ硫酸塩等が少なかったり、消石灰が少なくチオ硫酸塩等が多くなったりすると相乗的促進効果は小さくなるので、より好ましくは96/4～10/90、さらに好ましくは95/5～20/80である。

【0009】本発明の硬化促進剤は、常温養生においてはセメント100質量部に対する添加量が0.2質量部以下では促進効果が小さく、10質量部を超えると強度の伸びはより抑えられるので好ましくない。また、蒸気養生する場合においても0.2質量部未満では早期に脱型強度は得られ難く、10質量部を超えると脱型時強度は大きく低下しないが、その後の強度の伸びが阻害されるものであり、いずれの養生方法においても、好ましくは0.5～8質量部であり、より好ましくは1～6質量部である。

【0010】本発明において、使用するセメントの種類は、特に限定されるものではないが、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、低発熱ポルトランドセメントなどの各種ポルトランドセメント、及び高炉スラグセメント、フライアッシュセメント、シリカセメントなどの混合セメントなどであり、水硬性の高いセメントほど早期強度は高くなる傾向を示す。

【0011】本発明において、リグニンスルホン酸塩系やポリオール系、オキシカルボン酸塩系などの一般的な減水剤や高性能減水剤及び高性能AE減水剤も使用される。中でも、減水率の大きいポリアルキルアリルスルホン酸塩系やメラミン樹脂スルホン酸塩系などの高性能減

水剤、ポリカルボン酸塩系の高性能AE減水剤が好ましい。

【0012】本発明において、コンクリート強度をより高強度化するために、石膏を主成分とする高強度混和材やシリカフェームやメタカオリン、及び20ミクロン以下に分級したフライアッシュなどの活性シリカを主成分とする高強度混和材を併用することができる。さらに、ひび割れを低減するためやケミカルプレストレストコンクリートを製造するために、市販の膨張材を併用することも出来る。

【0013】本発明において、硬化促進剤の使用方法は、特に限定されるものではないが、(1)粉砕した消石灰とチオ硫酸塩等を混合したものをコンクリートを練混ぜるときに添加する方法や、(2)両者を混合して粉砕したものをコンクリートを練混ぜるときに添加する方法及び(3)練混ぜ水に懸濁してスラリー状態としたものをコンクリートを練混ぜるときに投入することができる。中でも、硬化促進作用を助長させ、計量やミキサへの投入のハンドリング性を考慮すると、練混ぜ水の一部に消石灰やチオ硫酸塩等が分離しない濃度で懸濁してスラリー状態としたものをコンクリートを練混ぜるときに投入する方法がより好ましい。

【0014】本発明において、コンクリートに添加して練混ぜるに際し、特別な方法は必要なく、通常のミキサを使用して、他のコンクリート材料と一緒に硬化促進剤をミキサに投入して、通常の練混ぜ時間で練混ぜることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例にて詳細に説明するが、これらに限られるものではない。

【0016】実施例1

市販の早強ポルトランドセメント700g、新潟県姫川産川砂1120g、水200g、高性能減水剤原液（ポリアルキルアリルスルホン酸塩系）10gのモルタルに、セメント100質量部に対して消石灰とチオ硫酸塩等の種類と配合割合を変えて添加した。なお、消石灰とチオ硫酸塩等は、粉末状態でセメントに軽く混合して外割添加（砂と置き換えて添加）して練混ぜた。練混ぜたモルタルは、4×4×16cmの3連型枠に成型し、標準養生した時の材齢1日（1本）と28日（2本）強度を測定した。なお、モルタルの練混ぜと供試体の成型、圧縮強度の測定方法はJIS R 5201によるセメントの物理試験方法によった。消石灰とチオ硫酸塩等の配合と測定結果を表1、表2、表3に示す。

【0017】「使用材料」

「消石灰」：ガス焼き生石灰を消化させたもの、Ca(OH)₂の含有量は98質量%

A-1：ブレーン比表面積3200cm²/g

A-2：ブレーン比表面積5110cm²/g

A-3：ブレーン比表面積6090cm²/g

A-4: プレーン比表面積 $8120 \text{ cm}^2/\text{g}$

「チオ硫酸塩等」

B: 無水チオ硫酸ナトリウム、工業用市販品

C: ギ酸カルシウム、工業用市販品

D: 硝酸カルシウム、工業用市販品

E: 硝酸ナトリウム、工業用市販品

F: 亜硝酸カルシウム、試薬

G: アルミン酸カリウム、工業用市販品 (比較例)

H: 硫酸マグネシウム、工業用市販品 (比較例)

* 「セメントの銘柄」

a: a社早強ポルトランドセメント

b: b社早強ポルトランドセメント

c: c社早強ポルトランドセメント

d: d社早強ポルトランドセメント

e: a社普通ポルトランドセメント

【0018】

【表1】

| 実験 No. | セメントの 銘柄 | 硬化促進剤の種類と 配合割合 (質量比) | | 硬化促進剤 添加量 (質量部) | モルタル圧縮強度 (N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|-------------|-------------------------|--------|-----------------------|----------------------------------|-------|-----|
| | | 消石灰 | チオ硫酸塩等 | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 1-1 | a | - | - | - | 25.9 | 92.1 | 比較例 |
| 1-2 | a | - | C 100 | 3 | 30.1 | 88.3 | 比較例 |
| 1-3 | a | A-3 5 | C 95 | 3 | 32.8 | 89.1 | 実施例 |
| 1-4 | a | A-3 10 | C 90 | 3 | 36.7 | 89.9 | 実施例 |
| 1-5 | a | A-3 20 | C 80 | 3 | 40.3 | 93.9 | 実施例 |
| 1-6 | a | A-3 50 | C 50 | 3 | 45.1 | 94.7 | 実施例 |
| 1-7 | a | A-3 80 | C 20 | 3 | 45.8 | 95.3 | 実施例 |
| 1-8 | a | A-3 90 | C 10 | 3 | 41.3 | 94.6 | 実施例 |
| 1-9 | a | A-3 95 | C 5 | 3 | 38.7 | 94.2 | 実施例 |
| 1-10 | a | A-3 96 | C 4 | 3 | 35.1 | 93.5 | 実施例 |
| 1-11 | a | A-3 97 | C 3 | 3 | 33.0 | 91.2 | 実施例 |
| 1-12 | a | A-3 100 | - | 3 | 30.9 | 89.0 | 比較例 |
| 1-13 | a | - | B 100 | 3 | 32.8 | 76.3 | 比較例 |
| 1-14 | a | A-3 5 | B 95 | 3 | 34.7 | 79.4 | 実施例 |
| 1-15 | a | A-3 10 | B 90 | 3 | 38.4 | 81.3 | 実施例 |
| 1-16 | a | A-3 20 | B 80 | 3 | 42.2 | 82.5 | 実施例 |
| 1-17 | a | A-3 50 | B 50 | 3 | 48.8 | 83.9 | 実施例 |
| 1-18 | a | A-3 80 | B 20 | 3 | 47.1 | 85.7 | 実施例 |
| 1-19 | a | A-3 90 | B 10 | 3 | 44.8 | 87.2 | 実施例 |
| 1-20 | a | A-3 95 | B 5 | 3 | 40.9 | 90.3 | 実施例 |
| 1-21 | a | A-3 96 | B 4 | 3 | 38.3 | 90.8 | 実施例 |
| 1-22 | a | A-3 97 | B 3 | 3 | 34.1 | 91.3 | 実施例 |

【0019】

※ ※【表2】

| 実験 No. | セメントの 銘柄 | 硬化促進剤の種類と 配合割合 (質量比) | | 硬化促進剤 添加量 (質量部) | モルタル圧縮強度 (N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|-------------|-------------------------|--------|-----------------------|----------------------------------|-------|-----|
| | | 消石灰 | チオ硫酸塩等 | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 2-1 | a | - | D 100 | 3 | 29.8 | 90.1 | 比較例 |
| 2-2 | a | - | E 100 | 3 | 31.8 | 75.4 | 比較例 |
| 2-3 | a | A-3 5 | D 95 | 3 | 32.9 | 90.8 | 実施例 |
| 2-4 | a | A-3 10 | E 90 | 3 | 36.4 | 77.1 | 実施例 |
| 2-5 | a | A-3 20 | D 80 | 3 | 41.2 | 92.7 | 実施例 |
| 2-6 | a | A-3 50 | E 50 | 3 | 42.9 | 79.3 | 実施例 |
| 2-7 | a | A-3 80 | D 20 | 3 | 40.2 | 93.1 | 実施例 |
| 2-8 | a | A-3 90 | E 10 | 3 | 35.4 | 82.2 | 実施例 |
| 2-9 | a | A-3 95 | D 5 | 3 | 32.6 | 94.3 | 実施例 |
| 2-10 | a | A-3 95 | E 5 | 3 | 38.6 | 83.7 | 実施例 |
| 2-11 | a | A-3 97 | D 3 | 3 | 31.2 | 92.1 | 実施例 |
| 2-12 | a | A-3 97 | E 3 | 3 | 32.4 | 81.3 | 実施例 |
| 2-13 | a | A-3 80 | F 20 | 3 | 34.7 | 90.2 | 実施例 |
| 2-14 | a | A-1 80 | B 20 | 3 | 40.1 | 88.1 | 実施例 |
| 2-15 | a | A-2 80 | B 20 | 3 | 46.9 | 86.9 | 実施例 |
| 2-16 | a | A-4 80 | B 20 | 3 | 48.6 | 84.7 | 実施例 |
| 2-17 | a | A-4 80 | G 20 | 3 | 18.9 | 77.9 | 比較例 |
| 2-18 | a | A-4 80 | H 20 | 3 | 24.8 | 84.1 | 比較例 |

【0020】

★ ★【表3】

| 実験 No. | セメントの 銘柄 | 硬化促進剤の種類と 配合割合 (質量比) | | 硬化促進 剤添加量 (質量部) | モルタル圧縮強度 (N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|-------------|-------------------------|---------------|-----------------------|----------------------------------|-------|-----|
| | | 消石灰 | チオ硫酸塩等 | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 3-1 | a | A-4 80 | C 20 | 0.2 | 31.9 | 93.0 | 実施例 |
| 3-2 | a | A-4 80 | C 20 | 0.5 | 35.0 | 93.8 | 実施例 |
| 3-3 | a | A-4 80 | C 20 | 1.0 | 41.0 | 94.3 | 実施例 |
| 3-4 | a | A-4 80 | C 20 | 3.0 | 47.9 | 94.7 | 実施例 |
| 3-5 | a | A-4 80 | C 20 | 5.0 | 46.3 | 92.1 | 実施例 |
| 3-6 | a | A-4 80 | C 20 | 6.0 | 45.1 | 91.0 | 実施例 |
| 3-7 | a | A-4 80 | C 20 | 8.0 | 38.5 | 85.9 | 実施例 |
| 3-8 | a | A-4 80 | C 20 | 10.0 | 33.0 | 76.0 | 実施例 |
| 3-9 | a | - | B 100 | 1.0 | 28.9 | 78.2 | 比較例 |
| 3-10 | a | - | (B/C50/50)100 | 1.0 | 29.1 | 80.1 | 比較例 |
| 3-11 | a | A-3 50 | (B/C50/50)50 | 2.0 | 46.3 | 87.3 | 実施例 |
| 3-12 | a | A-3 50 | (B/D50/50)50 | 2.0 | 40.2 | 82.8 | 実施例 |
| 3-13 | a | A-3 50 | (C/D50/50)50 | 2.0 | 38.9 | 82.2 | 実施例 |
| 3-14 | a | A-3 50 | (B/E50/50)50 | 2.0 | 42.7 | 79.1 | 実施例 |
| 3-15 | a | A-3 50 | (D/E50/50)50 | 2.0 | 39.4 | 84.0 | 実施例 |
| 3-16 | b | - | B 100 | 1.0 | 24.0 | 77.3 | 比較例 |
| 3-17 | b | A-3 50 | B 50 | 2.0 | 44.9 | 86.6 | 実施例 |
| 3-18 | c | - | B 100 | 1.0 | 26.8 | 76.4 | 比較例 |
| 3-19 | c | A-3 50 | B 50 | 2.0 | 47.0 | 83.9 | 実施例 |
| 3-20 | d | - | B 100 | 1.0 | 31.8 | 78.5 | 比較例 |
| 3-21 | d | A-3 50 | B 50 | 2.0 | 48.1 | 85.9 | 実施例 |

【0021】表1より、消石灰とチオ硫酸塩等の質量比が97/3よりも消石灰が多く、チオ硫酸塩等が少なくなっても、又は、5/95よりも消石灰が少なく、チオ硫酸塩等が多くなっても1日強度の発現は小さく、97/3～5/95の質量比の範囲内で顕著に1日強度は増加し、より好ましくは96/4～10/90、さらに好ましくは95/5～20/80の範囲であることが判る(実験No.1-2～No.1-22)。また、表1、2より、アルカリ金属塩とアルカリ土類金属塩ではアルカリ金属塩の方が1日強度は高くなる傾向を示すが、28日強度はアルカリ土類金属塩の方が高くなることが判る(実験No.1-3～No.1-12、実験No.1-14～No.1-22、実験No.2-3～No.2-12)。さらに、本発明のチオ硫酸塩等以外の促進剤や急結剤では、消石灰との併用効果は示されない(実験No.2-17、No.2-18)。消石灰の粉末度が大きくなると1日強度は順次増加するが、粉末度が5000cm²/gを超えたとほぼ飽和に達する(実験No.1-18、No.2-14～No.2-16)。表3より、硬化促進剤のセメント100質量部に対する添加量は、0.2質量部以上で1日強度は増加するが、10質量部を超えると1日及び28日強度も急に低下してくるので、これ以上の添加はより強度の低下が予測される。したがって、好ましくは0.5～8質量部で*

*あり、より好ましくは1～6質量部である(実験No.3-1～No.3-8)。セメントの銘柄によってチオ硫酸塩やチオ硫酸塩とギ酸塩等の通常の硬化促進剤同士の組合わせでは、硬化促進効果が示される場合とそうでない場合があり、中には強度が低下する銘柄もあるが、本発明の消石灰との併用では、銘柄に関係なく安定した強度促進効果が得られる(実験No.3-9～No.3-21)。

【0022】実施例2

実施例1の実験No.1-1～No.1-12、No.3-1～No.3-8のモルタルの空気量を2% (体積)とし、1m³となるように粗骨材(最大寸法25mmの砂利)を配合したコンクリートを練混ぜて供試体を作製し、標準養生における材齢1日と28日強度を測定した結果を表4に示す。なお、消石灰とチオ硫酸塩等は、粉末状態でセメントに軽く混合して外割添加で練混ぜた。また、水比を変えないために加水などによるスランプ合わせはしなかったが、スランプは5～12cmの範囲であった。供試体の作製方法と強度測定方法は、JIS A 1132とJIS A 1108に準じた。

【0023】

【表4】

| 実験 No. | モルタル の種類 | 圧縮強度(N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|-------------|--------------------------|-------|-----|
| | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 4-1 | 実験No. 1-1 | 24.3 | 89.0 | 比較例 |
| 4-2 | 実験No. 1-2 | 29.4 | 86.7 | 実施例 |
| 4-3 | 実験No. 1-3 | 32.9 | 87.2 | 実施例 |
| 4-4 | 実験No. 1-4 | 36.0 | 88.6 | 実施例 |
| 4-5 | 実験No. 1-5 | 42.6 | 89.2 | 実施例 |
| 4-6 | 実験No. 1-6 | 43.3 | 90.1 | 実施例 |
| 4-7 | 実験No. 1-7 | 43.0 | 89.6 | 実施例 |
| 4-8 | 実験No. 1-8 | 40.8 | 89.0 | 実施例 |
| 4-9 | 実験No. 1-9 | 38.9 | 88.5 | 実施例 |
| 4-10 | 実験No. 1-10 | 35.8 | 87.2 | 実施例 |
| 4-11 | 実験No. 1-11 | 32.9 | 87.5 | 実施例 |
| 4-12 | 実験No. 1-12 | 28.1 | 86.2 | 比較例 |
| 4-13 | 実験No. 3-1 | 30.6 | 89.0 | 実施例 |
| 4-14 | 実験No. 3-2 | 34.8 | 90.1 | 実施例 |
| 4-15 | 実験No. 3-3 | 40.1 | 92.1 | 実施例 |
| 4-16 | 実験No. 3-4 | 46.0 | 91.5 | 実施例 |
| 4-17 | 実験No. 3-5 | 45.1 | 90.7 | 実施例 |
| 4-18 | 実験No. 3-6 | 44.3 | 89.3 | 実施例 |
| 4-19 | 実験No. 3-7 | 37.0 | 84.4 | 実施例 |
| 4-20 | 実験No. 3-8 | 32.9 | 76.3 | 実施例 |

【0024】表4より、コンクリート強度は、モルタル 20*と懸濁して投入し、実施例2と同様の試験を行った。その強度とはほぼ同様であることが判る。の結果を表5に示す。

【0025】実施例3

【0026】

実施例2の実験No.4-13～No.4-20のコンクリートを練混

【表5】

ぜるに際して、消石灰とチオ硫酸塩等を練混ぜ水の一部*

| 実験 No. | コンクリート の種類 | 圧縮強度(N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|---------------|--------------------------|-------|-----|
| | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 5-1 | 実験No. 4-13 | 32.0 | 89.2 | 実施例 |
| 5-2 | 実験No. 4-14 | 36.7 | 90.6 | 実施例 |
| 5-3 | 実験No. 4-15 | 42.8 | 92.3 | 実施例 |
| 5-4 | 実験No. 4-16 | 49.0 | 91.5 | 実施例 |
| 5-5 | 実験No. 4-17 | 47.6 | 89.8 | 実施例 |
| 5-6 | 実験No. 4-18 | 46.8 | 88.5 | 実施例 |
| 5-7 | 実験No. 4-19 | 38.1 | 86.7 | 実施例 |
| 5-8 | 実験No. 4-20 | 33.2 | 78.9 | 実施例 |

【0027】表5より、本発明の硬化促進剤は、粉末状態で添加するよりは懸濁してスラリーで添加する方が高い強度が発現する(実験No.4-13～No.4-20、No.5-1～No.5-8)。

【0028】実施例4

実施例2の実験No.4-1、実験No.4-13～No.4-20のa社の40早強ボルトランドセメントをa社の普通ボルトランドセメントに変えて練り混ぜたコンクリートを横型のφ10×20cmのキャップレス型枠に成形して、20℃で1※

※時間前養生してから45℃で1時間養生し、さらに70℃で2時間蒸気養生してから取り出して0.5時間放置冷却した後の脱型強度と、その後、20℃の室内で気乾養生した材齢7日強度を表6に示す。なお、消石灰とチオ硫酸塩等は、粉末状態でセメントに軽く混合して外割添加で練混ぜた。

【0029】

【表6】

| 実験 No. | コンクリート の種類 | 圧縮強度(N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|---------------|--------------------------|------|-----|
| | | 脱型時 | 材齢7日 | |
| 6-1 | 実験No. 4-1 | 10.9 | 75.1 | 比較例 |
| 6-2 | 実験No. 4-13 | 12.0 | 77.0 | 実施例 |
| 6-3 | 実験No. 4-14 | 16.9 | 76.7 | 実施例 |
| 6-4 | 実験No. 4-15 | 22.8 | 75.0 | 実施例 |
| 6-5 | 実験No. 4-16 | 25.9 | 74.2 | 実施例 |
| 6-6 | 実験No. 4-17 | 26.2 | 72.0 | 実施例 |
| 6-7 | 実験No. 4-18 | 27.9 | 71.1 | 実施例 |
| 6-8 | 実験No. 4-19 | 25.3 | 68.1 | 実施例 |
| 6-9 | 実験No. 4-20 | 24.2 | 58.4 | 実施例 |

【0030】表6より、蒸気養生した場合も標準養生と同様に、脱型強度については硬化促進剤は添加率効果を示し、添加量が多くなってもそれほど強度低下しないが、材齢7日強度は硬化促進剤のセメント100質量部に対する添加量が8質量部を超えると低下し、10質量部を超えるとさらに強度は低下することが判る。

【0031】

【本発明の効果】本発明のセメントの硬化促進剤を使用*

*することにより、

- ①セメントの種類や銘柄に関係なく安定した硬化促進作用が得られ、早期強度が増大する。
 - ②蒸気養生においても同様の早期強度発現が得られる。
 - ③土木建築構造物に使用すると打ち継ぐまでの時間が短縮されるので経済的・合理的な建設が行える。コンクリート製品工場では合理的な生産計画が行える。
- などの効果を奏する。

DERWENT-ACC-NO: 2003-838015
DERWENT-WEEK: 200708
COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hardening accelerator for cement composition, contains slaked lime, and thiosulfate, formate, nitrate and/or nitrite

INVENTOR: NAKAYA H ; WATANABE Y

PATENT-ASSIGNEE:

| ASSIGNEE | CODE |
|-----------------------|------|
| DENKI KAGAKU KOGYO KK | ELED |

PRIORITY-DATA: 2002JP-080440 (March 22, 2002)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|--|------------------|----------|
| <u>JP</u> <u>2003277111</u> <u>A</u> | October 2, 2003 | JA |
| <u>JP 3871594</u> <u>B2</u> | January 24, 2007 | JA |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|---------------|----------------|---------------|---------------|
| JP2003277111A | March 22, 2002 | 2002JP-080440 | |
| JP 3871594B2 | March 22, 2002 | 2002JP-080440 | Previous Publ |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC | DATE |
|------|---------------------|----------|
| CIPN | <u>C04 B 103/14</u> | 20060101 |
| CIPN | <u>C04 B 103/14</u> | 20060101 |
| CIPP | <u>C04 B 22/06</u> | 20060101 |
| CIPP | <u>C04 B 22/06</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C04 B 22/08</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C04 B 22/14</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C04 B 22/14</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C04 B 24/04</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C04 B 28/02</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C04 B 28/02</u> | 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003277111 A
BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Hardening accelerator contains slaked lime, and thiosulfate, formate, nitrate and/or nitrite.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a cement composition containing 0.2-10 mass parts of hardening accelerator with respect to 100 mass parts of cement.

USE - For cement composition (claimed) used for cement paste, mortar which are used in road pavements, civil engineering structures and secondary concrete products.

ADVANTAGE - The hardening accelerator has stable hardening enhancement effect irrespective of the brand of cement with which it is blended. The steam cured cement composition containing the accelerator has improved strength. The time involved in the construction of civil engineering structure is shortened and the construction method is economical.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003277111 A
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

INORGANIC CHEMISTRY

Preferred Accelerator: The mass ratio of slaked lime to thiosulfate, formate, nitrate and/or nitrite is 97/3-5/95.

TITLE-TERMS: HARDEN ACCELERATE CEMENT COMPOSITION CONTAIN SLAKE LIME
THIOSULPHATE FORMATE NITRATE NITRITE

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-D14A;

SECONDARY-ACC-NO:
CPI Secondary Accession Numbers: 2003-236144

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is the hardening accelerator and cement composition for cement which promote cement paste, mortar, or setting hardening, and make early strength reveal in detail about the hardening accelerator of cement.

It is used as rationalization of construction of a civil engineering and construction structure, early opening (road surface etc.), and early unmolding of a concrete secondary product.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, although it will be revealed in age 28 days or, and 91 days, it has taken about one week from several for the design strength of the concrete of a civil engineering and construction structure to turn into intensity which a mold is removed and can place the following concrete. It has taken about one week to make temporary opening intensity² of 3.5Ns/mm (flexural strength) reveal in the road. If the intensity which a mold is removed and can place the following concrete, or temporary opening intensity can be made to reveal early more, more economical and rational construction will be attained. Also in a concrete secondary product, since the manufacturing cycle of a product can be raised if the intensity which the time of steam curing can be shorter and can unmold can be revealed, economical and rational planning of production becomes possible. Since the manifestation description of the strength of concrete is influenced by temperature, the hardening accelerator of cement and cement with which especially winter reveals intensity at an early stage is needed. Although ultra high-early-strength Portland cement in which an intensity manifestation is quicker than high-early-strength cement was developed as One Day Cement in the Showa mid-40s and was JIS-ized for such a purpose, at the present, the actual condition is not manufactured except for one company.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Many inorganic compounds and organic compounds are known as a hardening accelerator of cement. A chloride, nitrates and nitrite salt, such as a calcium chloride classic as an inorganic compound, As an accelerating agent more powerful than a hardening accelerator, carbonate, bicarbonate, a silicate, an aluminate, etc. of the alkaline metal are known [aluminium compounds, such as high sulfate, sulfite salt and alum of solubility, and alunite, thiosulfate salt, / a thiocyanate, chromate salt]. As an organic compound, formate, acetate, and an amino acid compound are known and triethanolamine is known as an accelerating agent. However, although these hardening accelerators demonstrate an appropriate effect to ordinary portland cement, To high-early-strength Portland cement whose hydration reaction speed is quicker than ordinary portland cement, it may be effective with the brand, or completely may not be, and has technical problems -- early strength may fall further. It also has the technical problem that it inclines toward the effect of one of hardening accelerators, and a synergistic effect cannot be found out even if it combines two or more hardening accelerators. Although the method of on the other hand using slaked lime for early unmolding of precast concrete which carries out steam curing is already proposed (JP,57-1186,B), This method molds into cement the concrete which added insoluble anhydrous gypsum, slaked lime, and/or soft-burned quicklime, Steam curing is carried out at a temperature higher 35-55 °C than temperature of mixed concrete, it says that unmolding intensity is obtained for a short time, and there is no statement to which it is supposed that a synergistic hardening promotion operation can be attained by concomitant use with slaked lime and a hardening accelerator specific also in a hardening accelerator. As a result of inquiring wholeheartedly as a purpose of providing the hardening accelerator of the cement which demonstrates the hardening promotion operation stable regardless of the kind and brand of cement, this invention person does the knowledge of the ability to attain by combining the specific component in an a large number hardening accelerator, and came to complete this invention.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is more than a kind a hardening accelerator selected from slaked lime, thiosulfate salt and formate, a nitrate, and nitrite salt contained at least, and Namely, slaked lime, It is this hardening accelerator selected from thiosulfate salt, formate, a nitrate, and nitrite salt that sets a blending ratio more than a kind to 97 / 3 - 5/95 with a mass ratio at least. It is a cement composition blending said hardening accelerator to cement 100 mass part so that it may become 0.2 to 10 mass part.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0006] Although it is not limited, even if especially slaked lime of this invention could make

quicklime (the main ingredients are the oxidation-ized calcium CaO) digest and contains some impurities (the main ingredients are calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$), it is usable. The thing which made the expansive additive of marketing containing calcined dolomite and free lime (f- CaO) digest may be used. Although more than Blaine's specific surface area (JIS R5201) 2 [of $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ equivalent to cement may be sufficient as the fineness of slaked lime of this invention, since the finer one shows a hardening promotion operation more, more than its $5000\text{-cm}^2/\text{g}$ is preferred, and more than its $6000\text{-cm}^2/\text{g}$ is more preferred.

[0007]As a hardening accelerator used together with slaked lime of this invention, it is thiosulfate salt, formate, a nitrate, and nitrite salt, and is the alkaline earth metal salt of the alkali metal salt of these sodium and potassium and calcium, and magnesium. In particular these are not limited and can use what is generally marketed as industrial use. Said four kinds of setting accelerators show the hardening promotion operation which used together with slaked lime and was stabilized synergistically, and in the combination of only thiosulfate salt, formate, a nitrate, and nitrite salt (henceforth thiosulfate salt etc.), a synergistic effect is not acquired without using together with slaked lime. In combination, such as slaked lime of this invention, and thiosulfate salt, the grade of a synergistic effect changes also with kinds, such as thiosulfate salt, and a difference is shown by alkali metal salt and alkaline earth metal salt. Although the elongation of long age strength shows the tendency stopped although, as for alkali metal salt, early strength becomes high rather than alkaline earth metal salt, and it becomes lower [alkaline earth metal salt / early strength], the elongation of long age strength shows the tendency which is not checked. As mentioned above, in this invention, desirable combination can be chosen by whether early age strength is thought as important or long age strength is thought as important.

[0008]In the hardening accelerator of this invention, as for slaked lime and blending ratios, such as thiosulfate salt (as anhydrous salt), 97 / 3 - 5/95 are preferred at a mass ratio, and it is preferred that 0.2-10 mass-part combination is carried out to cement 100 mass part. since the synergistic stimulation effect will become small if there is much slaked lime, there are little thiosulfate salt etc., or there is little slaked lime and thiosulfate salt etc. increase more than this blending ratio -- more -- desirable -- 96 / 4 - 10/90 -- it is 95 / 5 - 20/80 still more preferably.

[0009]If the addition [on ordinary temperature care of health and as opposed to cement 100 mass part in the hardening accelerator of this invention] of a facilitatory effect is small in 0.2 or less mass parts and ten mass parts are exceeded, since strong elongation is suppressed more, it is not desirable. Also in [when carrying out steam curing, if unmolding intensity is hard to be obtained at an early stage and ten mass parts are exceeded, by less than 0.2 mass parts, intensity does not fall greatly at the time of unmolding, but the elongation of subsequent intensity is checked, and] which curing method, It is 0.5 to 8 mass part preferably, and is one

to 6 mass part more preferably.

[0010]In this invention, the kind of cement to be used, Although not limited in particular, ordinary portland cement, high-early-strength Portland cement, Super-high early strength Portland cement, moderate heat Portland cement, white portland cement, It is blended cement, such as various portland cement, such as sulfate resisting Portland cement and low heat generation portland cement, and shaft furnace slag cement, fly ash cement, and pozzolanic cement, etc., and early strength shows the tendency which becomes high like high cement of a hydraulic property.

[0011]In this invention, a common water reducing agent, a high-range water reducing agent, and high-performance AE water-reducing agents, such as a ligninsulfonic acid salt system, a polyol system, a hydroxy acid salt system, are also used. Especially, high-range water reducing agents, such as a poly alkyl allyl sulfonate series with a large water reducing rate and a melamine resin sulfonate series, and the high-performance AE water-reducing agent of a polycarboxylate system are preferred.

[0012]In this invention, in order to high-intensity-ize the strength of concrete more, the high intensity chemical admixture which uses as the main ingredients active silica, such as the high intensity chemical admixture, silica fume and metakaolin which use gypsum fibrosum as the main ingredients, and fly ash which classified in 20 microns or less, can be used together. In order to reduce a crack and to manufacture chemical prestressed concrete, a commercial expansive additive can also be used together.

[0013]In this invention, although the directions in particular for a hardening accelerator are not limited, (1) The method of adding what mixed thiosulfate salt etc. with the ground slaked lime, when kneading concrete, (2) What was suspended to the method and (3) mixing water which add what mixed and ground both when kneading concrete, and was made into the slurry regime can be supplied when kneading concrete. Especially, when a hardening promotion operation is made to promote and the handling nature of measuring or the injection to a mixer is taken into consideration, the method of supplying what was suspended by the concentration which neither slaked lime nor thiosulfate salt divides into some mixing water, and was made into the slurry regime, when kneading concrete is more preferred.

[0014]In this invention, it can face adding to concrete and kneading, and a special method is unnecessary, it can use the usual mixer, can supply a hardening accelerator to a mixer together with other concrete materials, and can knead it by the usual mixing time.

[0015]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention in detail, it is not restricted to these.

[0016]A kind and blending ratios, such as slaked lime and thiosulfate salt, were changed into mortar of the high-early-strength Portland cement 700g of example 1 marketing, the river sand

1120g from Niigata Mimekawa, the water 200g, and 10 g of high-range water reducing agent undiluted solutions (poly alkyl allyl sulfonate series) to cement 100 mass part, and it added. By powdered voice, it mixed lightly with cement, outside rate addition (it replaces with sand and adds) was carried out to it, and slaked lime, thiosulfate salt, etc. were kneaded with it. The kneaded mortar measured intensity on the 28th with age one day (1) when standard curing was molded and carried out to 4x4x16-cm 3 ream mold (2). Mortar's kneading, molding of a test piece, and the measuring method of compressive strength were based on the physical-test method of cement by JIS R 5201. Slaked lime, combination of thiosulfate salt etc., and a measurement result are shown in Table 1, Table 2, and Table 3.

[0017]"Material of construction"

"Slaked lime" : The thing which made gas baking quicklime digest, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ The content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 98 mass %A-1 :. Blaine's specific surface area 2 [of 3200 cm^2/g A-2:Blaine's specific surface area 2 [of 5110 cm^2/g A-3: Blaine's specific surface area 2 [of 6090 cm^2/g A-4:Blaine's specific surface area 2 [of 8120 cm^2/g "thiosulfate salt etc."

B: anhydrous sodium subsulfite and industrial use commercial item C: -- formic acid calcium, an industrial use commercial item D:calcium nitrate, industrial use commercial item E:sodium nitrate, industrial use commercial item F:calcium nitrite, reagent G:potassium aluminate, and industrial use commercial item (comparative example)

H: Magnesium sulfate, an industrial use commercial item (comparative example)

"The brand of cement"

a: a company high-early-strength-Portland-cement b:b high-early-strength-Portland-cement c:c high-early-strength-Portland-cement d:d high-early-strength-Portland-cement e:a ordinary portland cement [0018]

[Table 1]

| 実験 No. | セメントの 銘柄 | 硬化促進剤の種類と 配合割合（質量比） | | 硬化促進剤 添加量 （質量部） | モルタル圧縮強度 （N/mm ² ） | | 備考 |
|-----------|-------------|------------------------|--------|-----------------------|----------------------------------|-------|-----|
| | | 消石灰 | ナリ硫酸塩等 | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 1-1 | a | - | - | - | 25.9 | 92.1 | 比較例 |
| 1-2 | a | - | C 100 | 3 | 30.1 | 88.3 | 比較例 |
| 1-3 | a | A-3 5 | C 95 | 3 | 32.8 | 89.1 | 実施例 |
| 1-4 | a | A-3 10 | C 90 | 3 | 36.7 | 89.9 | 実施例 |
| 1-5 | a | A-3 20 | C 80 | 3 | 40.3 | 93.9 | 実施例 |
| 1-6 | a | A-3 50 | C 50 | 3 | 45.1 | 94.7 | 実施例 |
| 1-7 | a | A-3 80 | C 20 | 3 | 45.8 | 95.3 | 実施例 |
| 1-8 | a | A-3 90 | C 10 | 3 | 41.3 | 94.6 | 実施例 |
| 1-9 | a | A-3 95 | C 5 | 3 | 38.7 | 94.2 | 実施例 |
| 1-10 | a | A-3 96 | C 4 | 3 | 35.1 | 93.5 | 実施例 |
| 1-11 | a | A-3 97 | C 3 | 3 | 33.0 | 91.2 | 実施例 |
| 1-12 | a | A-3 100 | - | 3 | 30.9 | 89.0 | 比較例 |
| 1-13 | a | - | B 100 | 3 | 32.8 | 76.3 | 比較例 |
| 1-14 | a | A-3 5 | B 95 | 3 | 34.7 | 79.4 | 実施例 |
| 1-15 | a | A-3 10 | B 90 | 3 | 38.4 | 81.3 | 実施例 |
| 1-16 | a | A-3 20 | B 80 | 3 | 42.2 | 82.5 | 実施例 |
| 1-17 | a | A-3 50 | B 50 | 3 | 48.8 | 83.9 | 実施例 |
| 1-18 | a | A-3 80 | B 20 | 3 | 47.1 | 85.7 | 実施例 |
| 1-19 | a | A-3 90 | B 10 | 3 | 44.8 | 87.2 | 実施例 |
| 1-20 | a | A-3 95 | B 5 | 3 | 40.9 | 90.3 | 実施例 |
| 1-21 | a | A-3 96 | B 4 | 3 | 38.3 | 90.8 | 実施例 |
| 1-22 | a | A-3 97 | B 3 | 3 | 34.1 | 91.3 | 実施例 |

[0019]

[Table 2]

| 実験 No. | セメントの 銘柄 | 硬化促進剤の種類と 配合割合（質量比） | | 硬化促進剤 添加量 （質量部） | モルタル圧縮強度 （N/mm ² ） | | 備考 |
|-----------|-------------|------------------------|--------|-----------------------|----------------------------------|-------|-----|
| | | 消石灰 | ナリ硫酸塩等 | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 2-1 | a | - | D 100 | 3 | 29.8 | 90.1 | 比較例 |
| 2-2 | a | - | E 100 | 3 | 31.8 | 75.4 | 比較例 |
| 2-3 | a | A-3 5 | D 95 | 3 | 32.9 | 90.8 | 実施例 |
| 2-4 | a | A-3 10 | E 90 | 3 | 36.4 | 77.1 | 実施例 |
| 2-5 | a | A-3 20 | D 80 | 3 | 41.2 | 92.7 | 実施例 |
| 2-6 | a | A-3 50 | E 50 | 3 | 42.9 | 79.3 | 実施例 |
| 2-7 | a | A-3 80 | D 20 | 3 | 40.2 | 93.1 | 実施例 |
| 2-8 | a | A-3 90 | E 10 | 3 | 35.4 | 82.2 | 実施例 |
| 2-9 | a | A-3 95 | D 5 | 3 | 32.6 | 94.3 | 実施例 |
| 2-10 | a | A-3 96 | E 5 | 3 | 38.6 | 83.7 | 実施例 |
| 2-11 | a | A-3 97 | D 3 | 3 | 31.2 | 92.1 | 実施例 |
| 2-12 | a | A-3 97 | E 3 | 3 | 32.4 | 81.3 | 実施例 |
| 2-13 | a | A-3 80 | F 20 | 3 | 34.7 | 90.2 | 実施例 |
| 2-14 | a | A-1 80 | B 20 | 3 | 40.1 | 88.1 | 実施例 |
| 2-15 | a | A-2 80 | B 20 | 3 | 46.9 | 86.9 | 実施例 |
| 2-16 | a | A-4 80 | B 20 | 3 | 48.5 | 84.7 | 実施例 |
| 2-17 | a | A-4 80 | G 20 | 3 | 18.9 | 77.9 | 比較例 |
| 2-18 | a | A-4 80 | H 20 | 3 | 24.8 | 84.1 | 比較例 |

[0020]

[Table 3]

| 実験 No. | セメントの 銘柄 | 硬化促進剤の種類と 配合割合 (質量比) | | 硬化促進 剤添加量 (質量部) | モルタル圧縮強度 (N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|-------------|-------------------------|---------------|-----------------------|----------------------------------|-------|-----|
| | | 消石灰 | チオ硫酸塩等 | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 3-1 | a | A-4 80 | C 20 | 0.2 | 31.9 | 93.0 | 実施例 |
| 3-2 | a | A-4 80 | C 20 | 0.5 | 35.0 | 93.8 | 実施例 |
| 3-3 | a | A-4 80 | C 20 | 1.0 | 41.0 | 94.3 | 実施例 |
| 3-4 | a | A-4 80 | C 20 | 3.0 | 47.9 | 94.7 | 実施例 |
| 3-5 | a | A-4 80 | C 20 | 5.0 | 46.3 | 92.1 | 実施例 |
| 3-6 | a | A-4 80 | C 20 | 6.0 | 45.1 | 91.0 | 実施例 |
| 3-7 | a | A-4 80 | C 20 | 8.0 | 38.5 | 85.9 | 実施例 |
| 3-8 | a | A-4 80 | C 20 | 10.0 | 33.0 | 76.0 | 実施例 |
| 3-9 | a | - | B 100 | 1.0 | 28.9 | 78.2 | 比較例 |
| 3-10 | a | - | (B/C50/50)100 | 1.0 | 29.1 | 80.1 | 比較例 |
| 3-11 | a | A-3 50 | (B/C50/50)50 | 2.0 | 46.3 | 87.3 | 実施例 |
| 3-12 | a | A-3 50 | (B/D50/50)50 | 2.0 | 40.2 | 82.8 | 実施例 |
| 3-13 | a | A-3 50 | (C/D50/50)50 | 2.0 | 38.9 | 82.2 | 実施例 |
| 3-14 | a | A-3 50 | (B/E50/50)50 | 2.0 | 42.7 | 79.1 | 実施例 |
| 3-15 | a | A-3 50 | (D/E50/50)50 | 2.0 | 39.4 | 84.0 | 実施例 |
| 3-16 | b | - | B 100 | 1.0 | 24.0 | 77.3 | 比較例 |
| 3-17 | b | A-3 50 | B 50 | 2.0 | 44.9 | 86.6 | 実施例 |
| 3-18 | c | - | B 100 | 1.0 | 26.8 | 76.4 | 比較例 |
| 3-19 | c | A-3 50 | B 50 | 2.0 | 47.0 | 83.9 | 実施例 |
| 3-20 | d | - | B 100 | 1.0 | 31.8 | 78.5 | 比較例 |
| 3-21 | d | A-3 50 | B 50 | 2.0 | 48.1 | 85.9 | 実施例 |

[0021] Even if slaked lime has more mass ratios, such as slaked lime and thiosulfate salt, than 97/3 and thiosulfate salt etc. become less than Table 1, Or even if there is little slaked lime and thiosulfate salt etc. increase more than 5/95, the manifestation of one-day intensity is small, Notably within the limits of the mass ratio of 97 / 3 - 5/95, intensity will increase 1st day and it will turn out more preferably 96 / 4 - 10/90, and that it is the range of 95 / 5 - 20/80 still more preferably (experiment No.1-2 - No.1-22). Although the alkali metal salt shows the tendency for intensity to become high on the 1st, with alkali metal salt and alkaline earth metal salt from Tables 1 and 2, As for 28-day intensity, it turns out that the direction of alkaline earth metal salt becomes high (experiment No.1-3 - No.1-12, experiment No.1-14 - No.1-22, and experiment No.2-3 - No.2-12). The combined effect with slaked lime is not shown by accelerators or accelerating agents other than the thiosulfate salt of this invention, etc. (experiment No.2-17, No.2-18). If the fineness of slaked lime becomes large, intensity will increase one by one on the 1st, but if fineness exceeds 5000-cm²/g, saturation will be reached mostly (experiment No.1-18, No.2-14 - No.2-16). From Table 3, since intensity will also fall suddenly for one day and 28 days if ten mass parts are exceeded, although the addition to cement 100 mass part of a hardening accelerator will increase [intensity] 1st day by 0.2 or more mass parts, as for the addition beyond this, a strong fall is predicted more. Therefore, it is 0.5 to 8 mass part preferably, and is one to 6 mass part more preferably (experiment No.3-1 - No.3-8). With the brand of cement, although a hardening facilitatory effect may be shown, that may not be right and there is also a brand in which intensity falls in inside in the combination of the usual

hardening accelerators, such as thiosulfate salt, thiosulfate salt, formate, In concomitant use with slaked lime of this invention, the intensity facilitatory effect stable regardless of the brand is acquired (experiment No.3-9 - No.3-21).

[0022]The air content of mortar of experiment No.1-1 of example 2 Example 1 - No.1-12, No.3-1 - No.3-8 is made into 2% (volume), The concrete which blended coarse aggregate (gravel with an upper limit of 25 mm) is kneaded, a test piece is produced so that it may become 1-m³, and age one day in standard curing, and the result of having measured intensity on the 28th are shown in Table 4. It mixed lightly with cement by powdered voice, and slaked lime, thiosulfate salt, etc. were kneaded by outside rate addition. In order not to change a water ratio, slump doubling by adding water etc. did not carry out, but the range of a slump was 5-12 cm. The manufacturing method and strength measuring method of the test piece applied to JIS A 1132 and JIS A 1108 correspondingly.

[0023]

[Table 4]

| 実験 No. | モルタル の種類 | 圧縮強度(N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|-------------|--------------------------|-------|-----|
| | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 4-1 | 実験No. 1-1 | 24.3 | 89.0 | 比較例 |
| 4-2 | 実験No. 1-2 | 29.4 | 86.7 | 実施例 |
| 4-3 | 実験No. 1-3 | 32.9 | 87.2 | 実施例 |
| 4-4 | 実験No. 1-4 | 36.0 | 88.6 | 実施例 |
| 4-5 | 実験No. 1-5 | 42.6 | 89.2 | 実施例 |
| 4-6 | 実験No. 1-6 | 43.3 | 90.1 | 実施例 |
| 4-7 | 実験No. 1-7 | 43.0 | 89.6 | 実施例 |
| 4-8 | 実験No. 1-8 | 40.8 | 89.0 | 実施例 |
| 4-9 | 実験No. 1-9 | 38.9 | 88.5 | 実施例 |
| 4-10 | 実験No. 1-10 | 35.8 | 87.2 | 実施例 |
| 4-11 | 実験No. 1-11 | 32.9 | 87.5 | 実施例 |
| 4-12 | 実験No. 1-12 | 28.1 | 86.2 | 比較例 |
| 4-13 | 実験No. 3-1 | 30.6 | 89.0 | 実施例 |
| 4-14 | 実験No. 3-2 | 34.8 | 90.1 | 実施例 |
| 4-15 | 実験No. 3-3 | 40.1 | 92.1 | 実施例 |
| 4-16 | 実験No. 3-4 | 46.0 | 91.5 | 実施例 |
| 4-17 | 実験No. 3-5 | 45.1 | 90.7 | 実施例 |
| 4-18 | 実験No. 3-6 | 44.3 | 89.3 | 実施例 |
| 4-19 | 実験No. 3-7 | 37.0 | 84.4 | 実施例 |
| 4-20 | 実験No. 3-8 | 32.9 | 76.3 | 実施例 |

[0024]Table 4 shows that it is the same as that of mortar intensity almost.

[0025]It faced kneading the concrete of experiment No.4-13 of example 3 Example 2 - No.4-20, and it was suspended with some mixing water, slaked lime, thiosulfate salt, etc. were supplied, and the same examination as Example 2 was done. The result is shown in Table 5.

[0026]

[Table 5]

| 実験 No. | コンクリート の種類 | 圧縮強度(N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|---------------|--------------------------|-------|-----|
| | | 材齢1日 | 材齢28日 | |
| 5-1 | 実験No. 4-13 | 32.0 | 89.2 | 実施例 |
| 5-2 | 実験No. 4-14 | 36.7 | 90.6 | 実施例 |
| 5-3 | 実験No. 4-15 | 42.8 | 92.3 | 実施例 |
| 5-4 | 実験No. 4-16 | 49.0 | 91.5 | 実施例 |
| 5-5 | 実験No. 4-17 | 47.6 | 89.8 | 実施例 |
| 5-6 | 実験No. 4-18 | 46.8 | 88.5 | 実施例 |
| 5-7 | 実験No. 4-19 | 38.1 | 86.7 | 実施例 |
| 5-8 | 実験No. 4-20 | 33.2 | 78.9 | 実施例 |

[0027]From Table 5, the intensity it is higher to suspend rather than adding by powdered voice, and to add by a slurry reveals the hardening accelerator of this invention (experiment No.4-13 - No.4-20, No.5-1 - No.5-8).

[0028]The concrete which changed high-early-strength Portland cement of a company of experiment No.4-1 of example 4 Example 2, experiment No.4-13 - No.4-20 into ordinary portland cement of a company, and kneaded it is fabricated to the phi10x20cm capless mold of a horizontal type, After carrying out pre-curing at 20 ** for 1 hour, it is recuperated at 45 ** for 1 hour, and after carrying out steam curing at 70 more ** for 2 hours, the unmolding intensity after taking out and carrying out neglect cooling for 0.5 hour, and the age seven-day intensity which carried out air-dry care of health after that in the 20 ** interior of a room are shown in Table 6. It mixed lightly with cement by powdered voice, and slaked lime, thiosulfate salt, etc. were kneaded by outside rate addition.

[0029]

[Table 6]

| 実験 No. | コンクリート の種類 | 圧縮強度(N/mm ²) | | 備考 |
|-----------|---------------|--------------------------|------|-----|
| | | 脱型時 | 材齢7日 | |
| 6-1 | 実験No. 4-1 | 10.9 | 75.1 | 比較例 |
| 6-2 | 実験No. 4-13 | 12.0 | 77.0 | 実施例 |
| 6-3 | 実験No. 4-14 | 16.9 | 76.7 | 実施例 |
| 6-4 | 実験No. 4-15 | 22.8 | 75.0 | 実施例 |
| 6-5 | 実験No. 4-16 | 25.9 | 74.2 | 実施例 |
| 6-6 | 実験No. 4-17 | 26.2 | 72.0 | 実施例 |
| 6-7 | 実験No. 4-18 | 27.9 | 71.1 | 実施例 |
| 6-8 | 実験No. 4-19 | 25.3 | 68.1 | 実施例 |
| 6-9 | 実験No. 4-20 | 24.2 | 58.4 | 実施例 |

[0030]About unmolding intensity, a hardening accelerator shows the appending rate effect like [Table / 6 / also when steam curing is carried out] standard curing, Even if an addition increases, strength reduction is not carried out so much, but age seven-day intensity will fall, if the addition to cement 100 mass part of a hardening accelerator exceeds eight mass parts, and when ten mass parts are exceeded, it turns out further that intensity falls.

[0031]

[Effect of the Invention]By using the hardening accelerator of cement of this invention, the hardening promotion operation stable regardless of the kind and brand of ** cement is obtained, and early strength increases.

** The same early strength manifestation is obtained also in steam curing.

** Since time until it strikes and inherits will be shortened if it is used for a civil engineering and construction structure, economical and rational construction can be performed. Rational planning of production can be performed at a precast concrete factory.

Which effect is done so.

[Translation done.]